

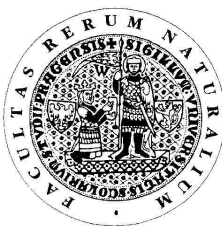
UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Helena Burešová

STUDIUM FAKTORŮ  
OVLIVŇUJÍCÍCH REDUKCI RHENISTANU

Study of Factors Influencing  
the Reduction of Rhenistane

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Karel Nesměrák, Ph.D.

Praha 2012

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze, dne 28. května 2012

- Název práce: Studium faktorů ovlivňujících redukci rhenistanu
- Abstrakt: Cílem předkládané bakalářské práce bylo prostudování vlivu podmínek na redukci rhenistanu amonného zvolenými redukčními činidly. Průběh redukce byl sledován diferenční pulsní voltametrií jako pokles výšky DPV píku rhenistanu amonného v závislosti na molárním přebytku redukčního činidla a následné vyjádření zredukovaného rhenistanu v procentech. Byla použita čtyři redukční činidla (borohydrid sodný, hydroxylamin hydrochlorid, hydrazin hydrochlorid a askorbová kyselina). Ke zredukování 97,8 % rhenia došlo při použití 0,9násobného molárního přebytku borohydridu sodného v prostředí vodného roztoku kyseliny chloristé o koncentraci  $2 \text{ mol dm}^{-3}$ . Při použití hydroxylamin hydrochloridu bylo při jeho trojnásobném molárním přebytku zredukováno 85 % rhenia (v prostředí s  $\text{pH} = 8,5$ ). Redukce hydrazin hydrochloridem při použití trojnásobného molárního přebytku vedla ke zredukování 68 % rhenia (v prostředí s  $\text{pH} = 5,0$ ). Posledním studovaným redukčním činidlem byla askorbová kyselina, při jejímž trojnásobném molárním přebytku došlo ke zredukování 98,7 % rhenia.
- Klíčová slova: rhenistan amonný, diferenční pulsní voltametrie, redukce, redukční činidla
- Title: Study of factors influencing the reduction of rhenistane
- Annotation: The aim of the bachelor thesis was to study the influence of conditions on the reduction of ammonium perrhenate by selected reduction agents. The amount of reduced perrhenate was followed by differential pulse voltammetry (as the decrease of the height of DPV peak). The percentage of reduced perrhenate was expressed as a function of molar ratio of the reduction agent to perrhenate. The following four agents were employed: sodium borohydride, hydroxylamine hydrochloride, hydrazine hydrochloride, and ascorbic acid. An amount of 97.8% of rhenium reduced was achieved by 0.9-fold of molar excess of sodium borohydride in  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  perchlorid acid. The threefold molar excess of hydroxylamine hydrochloride reduced rhenium by 85% (in medium with  $\text{pH} = 8.5$ ). The threefold molar excess of hydrazine hydrochloride reduced rhenium by 68% (in medium with  $\text{pH} = 5.0$ ). Ascorbic acid was the last studied reduction agent; its threefold molar excess reduced rhenium by 98.7%.
- Key words: ammonium perrhenate, differential pulse voltammetry, reduction, reduction agent

## Poděkování

Ráda bych poděkovala svému školiteli RNDr. Karlu Nesměrákovi, Ph.D., za ochotu a trpělivost, cenné rady a předané zkušenosti. Dále bych ráda poděkovala své rodině a přátelům, kteří mě po celou dobu studia podporovali.

## Obsah

1	Cíl práce .....	6
2	Teoretická část .....	7
2.1	Rhenium a jeho vlastnosti .....	7
2.2	Využití rhenia v radiofarmacii .....	8
2.3	Metody redukce rhenistanu .....	10
2.4	Stanovení oxidačních stavů rhenia .....	11
2.4.1	Elektroanalytické metody .....	11
2.4.2	Spektrometrické metody .....	12
3	Experimentální část .....	13
3.1	Použité chemikálie .....	13
3.2	Redukční experimenty .....	13
3.3	Diferenční pulsní voltametrie .....	14
3.4	Zpracování naměřených dat .....	14
4	Výsledky a diskuze .....	15
4.1	Kalibrační závislost .....	15
4.2	Redukční činidlo borohydrid sodný .....	17
4.3	Redukční činidlo hydroxylamin hydrochlorid .....	19
4.4	Redukční činidlo hydrazin hydrochlorid .....	21
4.5	Redukční činidlo askorbová kyselina .....	22
5	Závěr .....	23
	Literatura .....	24

## 1 CÍL PRÁCE

Radioizotopy rhenia  $^{186}\text{Re}$  a  $^{188}\text{Re}$  jsou využívány ve formě komplexů s organickými ligandy v radiofarmacii jak pro diagnostické tak pro terapeutické účely. Tyto komplexy jsou obvykle připravovány redukcí rhenistanového iontu (kde je rhenium v oxidačním stavu 7+) na ionty rhenia s nižším oxidačním číslem (obvykle 4+) vhodným redukčním činidlem v přítomnosti požadovaného organického ligandu. Jako redukčního činidla se nejčastěji používá chloridu cínatého ve značných molárních přebytcích (až osmisetnásobných). Vznikající cíničité ionty nejsou ovšem z toxikologického hlediska příliš kompatibilní s podáváním vzniklé směsi do živého organismu. Vystává proto požadavek po studiu jiných redukčních činidel vhodných pro redukci rhenistanů pro výše zmíněné účely.

Cílem předkládané bakalářské práce je prostudovat vliv některých podmínek na redukci rhenistanu amonného čtyřmi vybranými redukčními činidly: borohydridem sodným, hydroxylaminem, hydrazinem a askorbovou kyselinou.

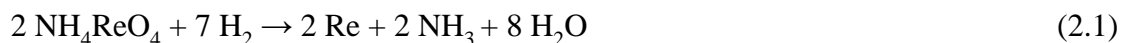
## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Rhenium a jeho vlastnosti

Rhenium je velmi vzácný kovový prvek, který se vyznačuje mimořádně nízkým výskytem na Zemi i ve vesmíru [1, 2]. V zemské kůře činí průměrný obsah rhenia pouze 1–5 ng/kg. V mořské vodě je jeho koncentrace neměřitelně nízká i těmi nejcitlivějšími analytickými technikami. Předpokládá se, že ve vesmíru připadá na jeden atom rhenia kolem jednoho bilionu atomů vodíku. Objev rhenia je datován rokem 1925 a jako jeho objevitelé jsou označováni Walter Noddack, Ida Tackeová a Otto C. Berg.

Rhenium má třetí nejvyšší bod tání mezi prvky (3 459 K) a patří tak mezi nejobtížněji tavitelné prvky. Chemicky se podobá kovům skupiny platiny, včetně svého nízkého výskytu v zemské kůře.

V přírodě se minerály nebo rudy rhenia nevyskytují, proto se obvykle získává rafinací polévacích prachů, vznikajících při úpravě molybdenových koncentrátů, získávaných z půdních sulfidických měděných rud. Vysoce čisté rhenium je připravováno termickým rozkladem rhenistanu amonného



Ve sloučeninách se rhenium vyskytuje v řadě mocenství od  $\text{Re}^{-1}$  po  $\text{Re}^{7+}$  (cit. [3]). Nejstálější jsou však sloučeniny rhenia v mocenství  $\text{Re}^{2+}$ ,  $\text{Re}^{4+}$ ,  $\text{Re}^{6+}$  a  $\text{Re}^{7+}$ . Oxidační vlastnosti rhenistanu jsou mnohem slabší než u manganistanu. Kyselina rhenistá je silná kyselina, její iont  $\text{ReO}_4^-$  je bezbarvý. Rhenistan sodný a amonný jsou poměrně dobře rozpustné ve vodě. Rozpustnost rhenistanu draselného ve vodě je pouze  $0,95 \text{ g dm}^{-3}$ . Ve vodě nerozpustné sloučeniny tvoří rhenistanový aniont s velkými organickými kationty (tetrafenyl arsonium, nitron, methylenová modř, aj.), naopak jsou tyto sloučeniny

rozpustné v různých organických rozpouštědlech, čehož se používá pro separaci, gravimetrické a zejména spektrofotometrické stanovení rhenia.

O toxicitě rhenia a jeho sloučenin není mnoho známo, protože jsou používány ve velmi malém množství [4]. Nejsou popsány žádné známé případy otrav lidí sloučeninami rhenia. Experimentálně jsou toxičtější sloučeniny  $\text{Re}^{3+}$  než  $\text{Re}^{7+}$ . Nebezpečná je radiotoxicita přírodního izotopu  $^{187}\text{Re}$  rozpadajícího se s poločasem  $4 \times 10^{10}$  roků na stabilní izotop  $^{187}\text{Os}$ . Pro rhenistan sodný, podaný perorálně potkanům, byla nalezena hodnota  $\text{LD}_{50} = 2800 \text{ mg kg}^{-1}$ .

## 2.2 Využití rhenia v radiofarmacii

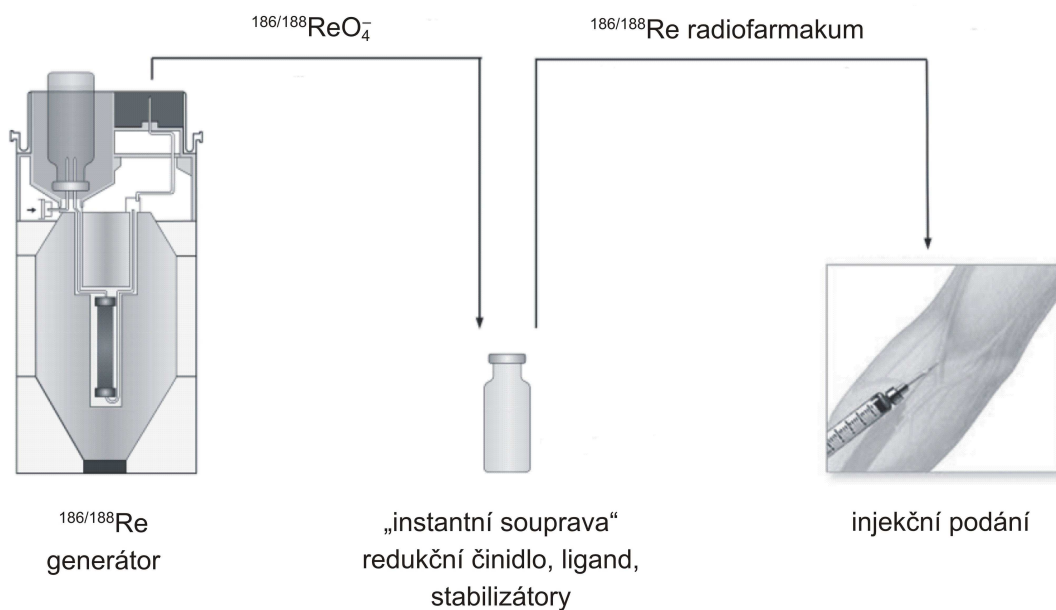
Radiofarmakum je léčivý přípravek určený k diagnostickým nebo terapeutickým účelům, který se skládá ze dvou částí: radionuklidu a vhodného nosiče [5, 6]. Pohyb radiofarmaka v organismu je dán jeho radiochemickou povahou, fyzikálními, chemickými vlastnostmi a způsobem podání. Vhodné radiofarmakum je vybíráno na základě distribuce nebo vylučování či vychytávání daným orgánem. Více než 95 % radiofarmak slouží k diagnostickým účelům v rámci funkčních zobrazovacích metod. Jedná se o zobrazení distribuce, posouzení poruch obvyklé farmakokinetiky, metabolismu v cílových orgánech, definovanými kvalitativními a kvantitativními parametry. Asi 5 % radiofarmak pak slouží k přímé terapii některých onemocnění, při němž je terapeutickým efektem cílené lokální ozáření patologické tkáně.

Vedle stabilního izotopu  $^{185}\text{Re}$  je známo ještě více jak třicet radioizotopů tohoto prvku. Z nich léčebné využití mají zejména radioizotopy  $^{186}\text{Re}$  a  $^{188}\text{Re}$  [7]. Radioizotop  $^{188}\text{Re}$  je  $\beta^-$  zářič s poločasem rozpadu 16,9 hodin a energií 2.1 MeV, připravovaný rozpadem z izotopu  $^{188}\text{W}$ . Druhý radioizotop  $^{186}\text{Re}$  je také  $\beta^-$  zářič, a má poločas rozpadu 89,2 hodin a energii 1.1 MeV. Oba mají podobné hloubky průniku do tkáně (5 mm pro  $^{186}\text{Re}$  a 11 mm pro  $^{188}\text{Re}$ ) a jsou intenzivně studovány jako terapeutická radiofarmaka.

Příprava radiofarmak obsahujících rhenium vychází z radioaktivního rhenistanového iontu ( $^{188}\text{ReO}_4^-$ ) připraveného v generátoru. Rhenistan musí být vhodným redukčním činidlem zredukován na nižší mocenství, vhodné pro chelataci do příslušného ligandu, který tvoří druhou část radiofarmaka a umožňuje jeho distribuci do žádaného místa

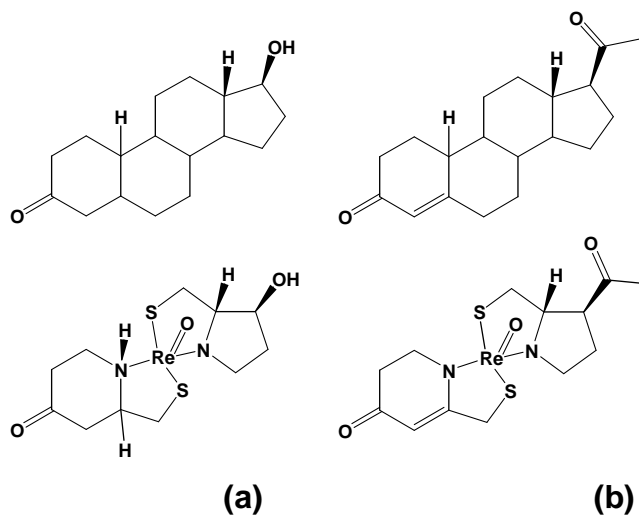


v organismu. Tyto postupy se běžně provádí v takzvaných „instantních soupravách“ (obr. 2.1) to znamená, že odpovídající množství radioaktivního roztoku  $^{186/188}\text{ReO}_4^-$  je přidáno do předem vyrobených směsí příslušných ligandů, redukovadel, stabilizátorů a katalyzátorů. Tento typ reakcí musí být optimalizován a očekávané výnosy a čistota výrobků by měly být reprodukovatelná pro  $> 95\%$ . Výsledná léčiva by měla být připravena k aplikaci po chromatografické kontrole kvality nejlépe bez dalších kroků čištění.

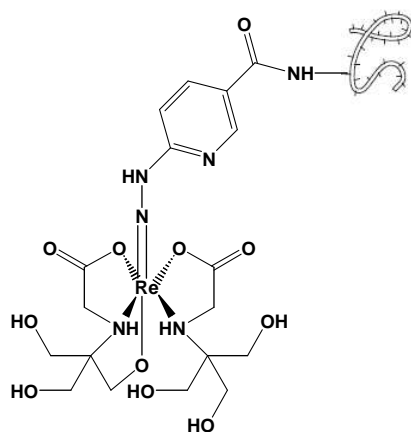


Obr. 2.1 Příprava  $^{186/188}\text{Re}$  radiofarmak (převzato z [7], upraveno)

Při hledání nových radiofarmak obsahujících  $^{186/188}\text{Re}$  se pozornost zaměřuje jak na výběr vhodných redukčních činidel (viz dále kap. 2.3) tak vhodných ligandů. Byly například navrženy receptor-specifické ligandy napodobující steroidní hormony (obr. 2.2) nebo bifunkční chelátory odvozené od derivátů ethylendiamin tetraoctové kyseliny spojené s monoklonálními protilátkami (obr. 2.3).



Obr. 2.2 Struktury ligandů navržené pro přípravu radiofarmak obsahujících  $^{186/188}\text{Re}$ , které napodobují struktury steroidních hormonů (a) dihydrotestosteronu a (b) progesteronu (nad ligandem zobrazena struktura příslušného steroidního hormonu).



Obr. 2.3 Struktura bifunkčního chelátoru odvozeného od ethylendiamin tetraoctové kyseliny, spojeného s monoklonální protilátkou, navrženého pro přípravu radiofarmak obsahujících  $^{186/188}\text{Re}$ .

## 2.3 Metody redukce rhenistanu

Jak bylo uvedeno výše, vykazuje rhenium celé spektrum oxidačních stavů [3]. Standardní redoxní potenciály (vůči vodíkové elektrodě) pro jednotlivé oxidační stavy jsou následující





Produkty redukce rhenistanu jsou tedy zjevně závislé na síle redukčního činidla. Slabá redukční činidla (oxid siřičitý, hydrazin) redukují rhenistan na rhenan, charakteristický žlutou barvou roztoku. Silnější redukční činidla (chlorid cínatý, kovový zinek) redukují rhenistany zejména v kyselém prostředí na rheničitany či až rhenany, což se projevuje hnědou nebo zelenou barvou roztoku. Rtuťnaté soli (dusičnan nebo chloristan) redukují rhenistany v prostředí kyseliny chlorovodíkové na ionty čtyřmocného rhenia.

Pro přípravu radiofarmak se nejčastěji používá redukce chloridem cínatým, přičemž je potřeba jeho až osmisetnásobný molární přebytek [8]. Vznikají tak obavy z možného toxického nebo i genotoxického působení čtyřmocného cínu, který při reakci vzniká. Jsou proto intenzivně hledána jiná redukční činidla pro tuto reakci. Příkladem může být směs chloridu cínatého a askorbové kyseliny, která při pětisetnásobném molárním přebytku redukuje v prostředí o pH = 2,0 rhenistan z 90 %.

## 2.4 Stanovení oxidačních stavů rhenia

Pro stanovení rhenia a jeho sloučenin byla navržena celá řada metod [3]. Z nich pro speciaci jednotlivých oxidačních stavů rhenia jsou vhodné pouze metody elektroanalytické, případně spektrofotometrické.

### 2.4.1 Elektroanalytické metody

Rhenistany mohou být snadno stanoveny polarograficky resp. voltametricky na rtuťové elektrodě. Redukční proces je značně komplikovaný a závislý na reakčním prostředí [9]. V kyselém prostředí 4 mol dm<sup>-3</sup> roztoku kyseliny chloristé je redukce tříelektronová na Re<sup>4+</sup> s půlvlnovým potenciálem okolo -0,4 V (proti SCE) [10]. Podobně probíhá redukce v prostředí 4 mol dm<sup>-3</sup> roztoku kyseliny chlorovodíkové [11]. Naopak v neutrálním prostředí 2 mol dm<sup>-3</sup> roztoku chloridu draselného vede redukce Re<sup>7+</sup> až na

$\text{Re}^{-1}$ ; půlvlnový potenciál má hodnotu okolo  $-1,5$  V (proti SCE). Konečně v zásaditém prostředí  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  roztoku hydroxidu draselného je redukce nejkomplikovanější, s proměnlivým počtem vyměňovaných elektronů (od 7,6 do 9,8 podle výpočtu z Ilkovičovy rovnice) i proměnlivou hodnotou půlvlnového potenciálu (od  $-1,66$  do  $-1,75$  V proti SCE) v závislosti na koncentraci přítomného rhenistanu [12]. Redukce vede ke směsi  $\text{Re}^{-1}$  a  $\text{Re}^0$ .

#### 2.4.2 Spektrometrické metody

Spektrofotometrické metody pro stanovení rhenia shrnul Malát [13]. Stanovení rhenistanů je nejčastěji založeno na základě jejich reakce s thiokyanatanem v redukčním prostředí na základě tvorby iontového asociátu. Redukce se provádí v kyselém prostředí chloridem cínatým. Vzniklý žlutý až žlutooranžově zbarvený asociát má ve vodném prostředí absorpční maximum při 400 nm, jeho absorbance je stálá asi dvě hodiny. Lze jej rovněž extrahovat do organických rozpouštědel (ether, isoamylalkohol). Ve vodném prostředí lze metodou stanovit až 15 ppm, po extrakci do etheru 0,24–5,0 ppm Re. Podobně se chová komplex s  $\alpha$ -furyldioximem, který v prostředí kyseliny chlorovodíkové a za přítomnosti chloridu cínatého dává purpurově červeně zbarvený komplex. Ten je ve vodném prostředí nerozpustný, rozpouští se však již v prostředí 26 % acetonu, nebo jej lze extrahovat do organického rozpouštědla (chloroform, cyklohexanon). Roztok komplexu má maximum absorbance při 532 nm. Metodou je možno stanovit 0,4–5,0 ppm rhenia.

Spektrofotometrické detekce při vlnové délce 214 nm bylo použito při sledování redukce rhenistanu draselného směsným redukčním činidlem [8]. Redukce byla sledována pomocí kapilární zónové elektroforesy v prostředí Brittonova-Robinsonova pufru na základě snížení odezvy UV detektoru na rhenistanový iont.

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Použité chemikálie

Jako zdroj rhenistanových iontů byl použit rhenistan amonný 99+% (Sigma-Alrich). Použitými redukčními činidly byly borohydrid sodný (Merck), hydroxylamin hydrochlorid (Lachema), hydrazin hydrochlorid p.a. (Lachema, ČR) a askorbová kyselina Ph. Eur. 3 (Lachema). Ostatní použité chemikálie byly analytické čistoty (p.a.): hydroxid sodný (Penta), kyselina chloristá 60 % (Merck), kyselina chlorovodíková 35 % (Lach-ner).

### 3.2 Redukční experimenty

Při redukčních experimentech byla použita následující čtyři redukční činidla:

- 0,01 mol dm<sup>-3</sup> roztok borohydridu sodného v 1% roztoku hydroxidu sodného,
- 0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztok hydroxylamin hydrochloridu,
- 0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztok hydrazin hydrochloridu,
- 0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztok askorbové kyseliny.

Redukce probíhala v různých reakčních prostředích. V případě redukce borohydridem sodným byl reakčním prostředím roztok kyseliny chloristé o koncentracích 0,5, 1,0, 2,0 a 4,0 mol dm<sup>-3</sup>. Reakčním prostředím pro ostatní tři použitá redukční činidla byla destilovaná voda s pH upraveným zředěnou kyselinou chlorovodíkovou nebo zředěným roztokem hydroxidu sodného na pH = 5,0, 6,4, 7,3 a 8,5.

Redukční experimenty byly realizovány ve zkumavkách podle Eppendorfa o objemu 2 ml. Do zkumavky bylo napipetováno postupně 400 µl zásobního roztoku rhenistanu amonného o koncentraci  $1,03 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>, dále 0–180 µl zásobního roztoku příslušného redukčního činidla a směs byla doplněna odpovídajícím reakčním prostředím

(roztok kyseliny chloristé nebo destilovaná voda s upravenou hodnotou pH) na celkový objem 1580  $\mu\text{l}$ . Směs ve zkumavce byla míchána pomocí třepačky (Heidolph Vibramax 100), nastavené na 600 ot./min po dobu 10 minut. Poté bylo ze zkumavky odebráno 100  $\mu\text{l}$  reakční směsi a přeneseno do voltametrické nádoby (viz dále kap. 3.3) do 10 ml základního elektrolytu, jímž byl 4 mol  $\text{dm}^{-3}$  roztok kyseliny chloristé.

### 3.3 Diferenční pulsní voltametrie

Ke studiu velikosti redukce rhenistanu amonného příslušným redukčním činidlem byla použita metoda diferenční pulsní voltametrie, podmínky byly odvozeny na základě podmínek z publikované práce [10]. Voltametrická měření byla realizována na přístroji PalmSens řízeném softwarem PalmSens PC verze 2.0 (obojí od firmy Palm Instruments, Holandsko). Bylo použito tříelektrodové zapojení: rtuťová statická kapková elektroda  $m_{\text{kapky}} = 1,5 \text{ mg}$  (SMDE 1, Laboratorní přístroje Praha), referenční nasycená kalomelová elektroda (Theta, ČR) a pomocná platinová elektroda. Rozsah napětí, při kterém byla provedena analýza, byl nastaven od  $-0,2 \text{ V}$  do  $-0,6 \text{ V}$  (proti SCE). Rychlost polarizace elektrody byla 10 mV/s, výška pulsu 25 mV, šířka pulsu 70 ms.

Měření probíhalo v běžné voltametrické nádobce do níž bylo pipetováno 10 ml základního elektrolytu, jímž byl 4 mol  $\text{dm}^{-3}$  roztok kyseliny chloristé. Rozpuštěný kyslík z roztoku byl odstraněn průchodem argonu (99,99%, Linde). Po přidání analyzovaného vzorku o objemu 100  $\mu\text{l}$  byl roztok krátce promíchán elektrickým míchadlem.

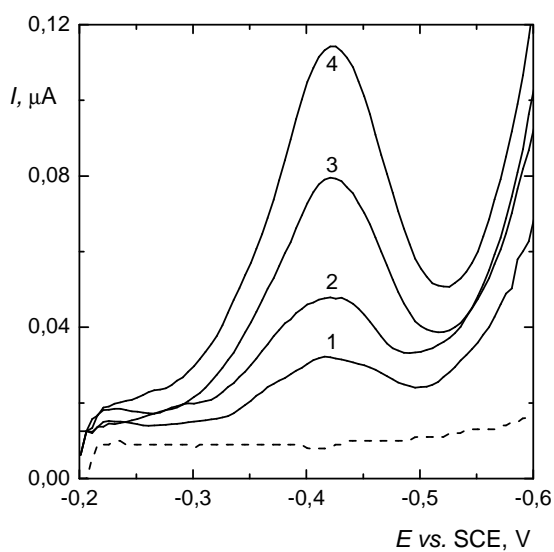
### 3.4 Zpracování naměřených dat

Naměřená data byla zpracována na hladině významnosti 95 % běžnými statistickými postupy [14]. Všechna prezentovaná data jsou mediány alespoň tří měření. Ke zpracování dat byly použity software Microsoft Excel Starter 2010, Origin 6.0 Professional (Microcal Software, USA).

## 4 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 4.1 Kalibrační závislost

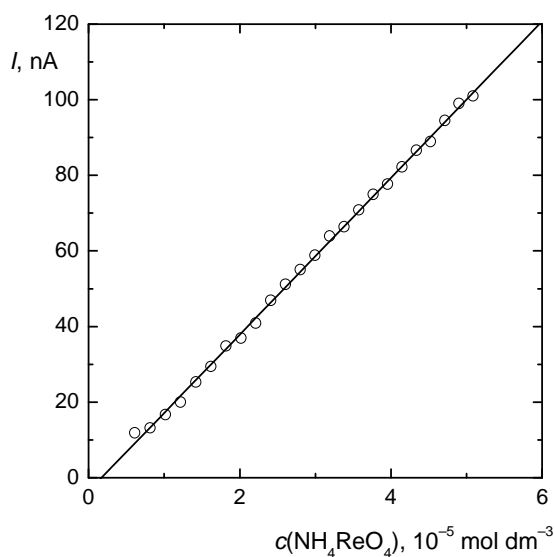
Pomocí kalibračního měření byla nalezena vhodná koncentrace rhenistanu amonného, která byla použita pro redukční experimenty. Byly proměřeny DPV rhenistanu amonného v koncentračním rozsahu  $0,5\text{--}5,0\times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> v prostředí 4 mol dm<sup>-3</sup> kyseliny chloristé. Na obr. 4.1 jsou znázorněny vybrané DPV rhenistanu amonného.



Obr. 4.1 Diferenční pulsní voltamogramy roztoku rhenistanu amonného v prostředí 4 mol dm<sup>-3</sup> kyseliny chloristé na statické rtuťové kapkové elektrodě proti SCE (rychlost polarizace elektrody 10 mV/s, výška pulsu 25 mV, šířka pulsu 70 ms). Koncentrace rhenistanu amonného: (1)  $5,8\times 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup>, (2)  $1,1\times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>, (3)  $2,0\times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>, (4)  $2,8\times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>. Čárkovaná čára představuje signál základního elektrolytu.

Z naměřených DPV byly odečteny výšky píků a sestrojena kalibrační závislost, která byla lineární v celém proměřovaném rozsahu  $0,5\text{--}5,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ . Na obr. 4.2 je znázorněna odpovídající kalibrační přímka, pro niž bylo možné vypočítat rovnici lineární regrese

$$I[\text{nA}] = 2,1 \times 10^{-3} c[\text{mol dm}^{-3}] - 4 \times 10^{-9} \quad (3.1)$$
$$r^2 = 0,9987$$



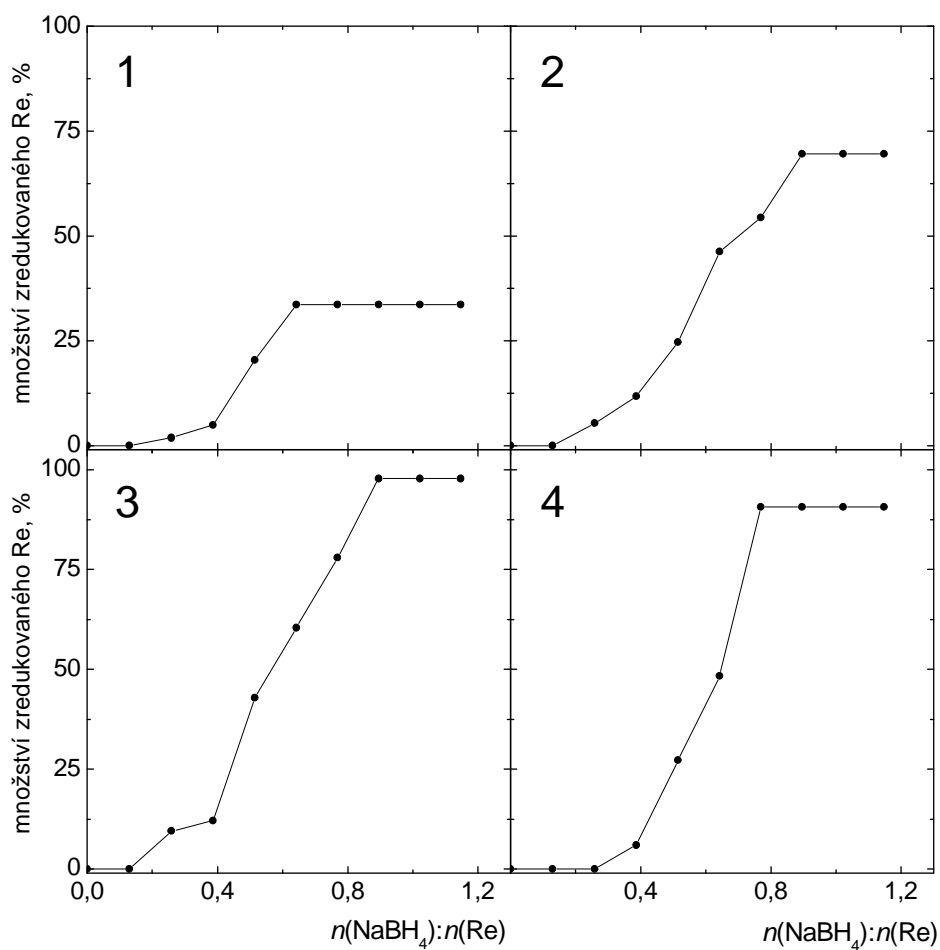
Obr. 4.2 Kalibrační závislost výšky DPV píku na koncentraci rhenistanu amonného v prostředí  $4 \text{ mol dm}^{-3}$  kyseliny chloristé na statické rtuťové kapkové elektrodě proti SCE (rychlost polarizace elektrody  $10 \text{ mV/s}$ , výška pulsu  $25 \text{ mV}$ , šířka pulsu  $70 \text{ ms}$ ).



## 4.2 Redukční činidlo borohydrid sodný

V rámci jednotlivých redukčních činidel byly testovány různé experimentální podmínky tak, aby bylo dosaženo maximálního zredukovaní rhenistanového iontu. Redukce byla sledována jako pokles výšky DPV píku rhenistanu amonného a následně vyjádřena v procentech zredukovaného rhenistanu.

Prvním redukčním činidlem byl borohydrid sodný v kyselém prostředí. Byla sledována závislost množství zredukovaného rhenistanu amonného na molárním poměru borohydrid sodný:rhenium. Závislost byla sledována v rozmezí 0,0–1,2 molárního přebytku borohydridu sodného v reakčním prostředí kyseliny chloristé o koncentracích 0,5, 1,0, 2,0 a 4,0 mol dm<sup>-3</sup>. Výsledky měření jsou graficky znázorněny na obr. 4.3.

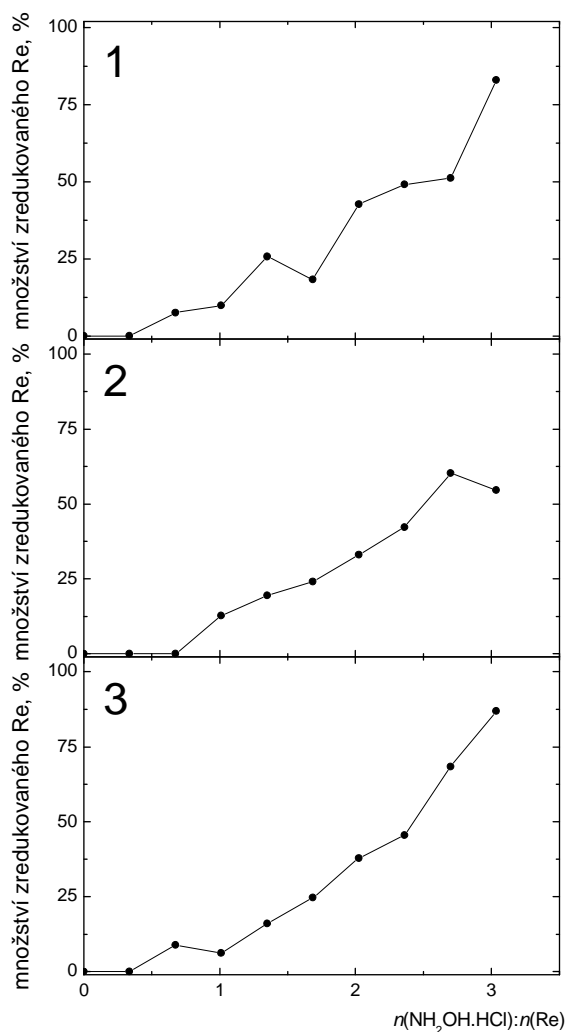


Obr. 4.3 Závislost množství zredukovaného rhenia (v procentech) na molárním poměru redukčního činidla (borohydrid sodný) vůči rheniu a na koncentraci kyseliny chloristé v reakčním prostředí (1) 0,5 mol dm<sup>-3</sup>, (2) 1,0 mol dm<sup>-3</sup>, (3) 2,0 mol dm<sup>-3</sup> a (4) 4,0 mol dm<sup>-3</sup>. Podmínky měření:  $c(\text{NH}_4\text{ReO}_4) = 2,6 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>,  $c(\text{NaBH}_4) = 0,0\text{--}3,6 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>.

Z naměřených hodnot je patrné, že při koncentraci kyseliny chloristé 2 mol dm<sup>-3</sup>, která byla použita jako reakční prostředí, bylo zredukováno nejvíce rhenistanu a to 97,8 % a bylo potřeba 0,9násobného molárního přebytku borohydridu sodného. Při koncentraci 0,5 mol dm<sup>-3</sup> kyseliny chloristé bylo zredukováno nejméně rhenistanu a to 33,6 %, bez ohledu na molární přebytek borohydridu sodného.

### 4.3 Redukční činidlo hydroxylamin hydrochlorid

Redukce hydroxylaminem probíhá v zásadité oblasti pH. Z tohoto důvodu tvořila reakční prostředí destilovaná voda s upraveným pH do zásadité oblasti pomocí zředěného roztoku hydroxidu sodného. V tomto prostředí byla sledována závislost množství zredukovaného rhenistanu amonného na molárním poměru hydroxylamin:rhenium v rozmezí 0,0–3,0 molárního přebytku hydroxylaminu. Byly vybrány hodnoty pH reakčního prostředí 6,4, 7,3 a 8,5. Výsledky měření jsou graficky znázorněny na obr. 4.4.

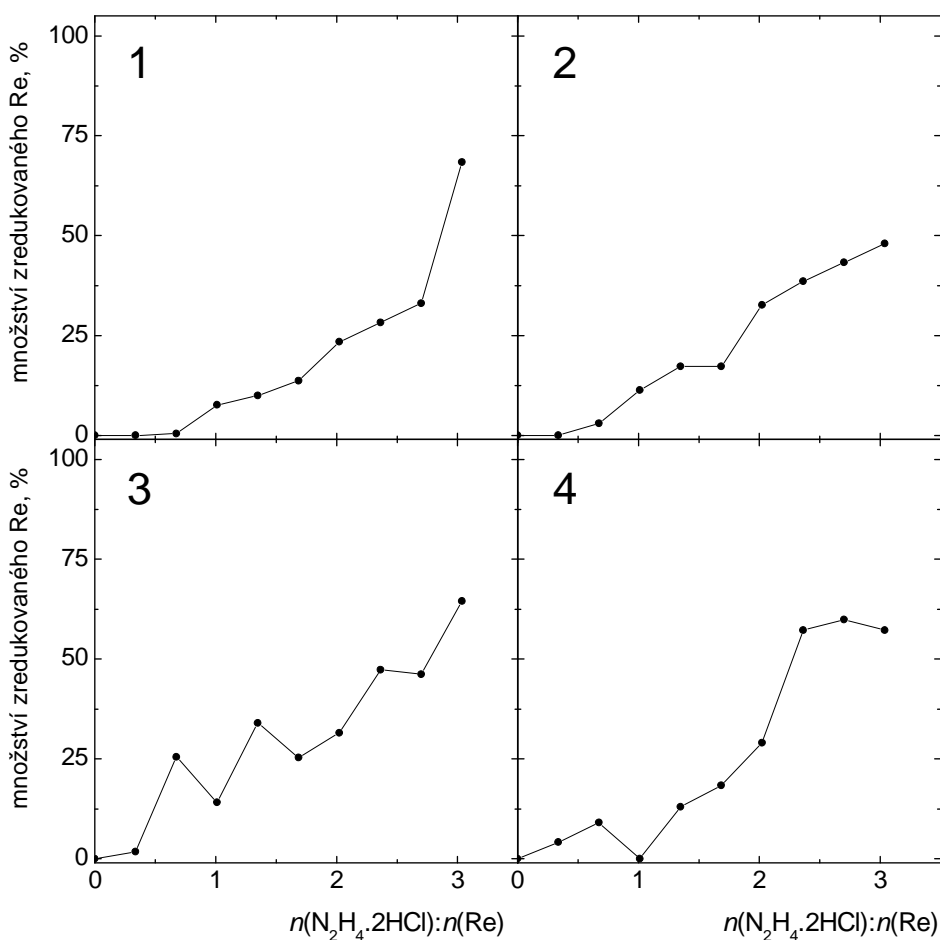


Obr. 4.4 Závislost množství zredukovaného rhenia (v procentech) na molárním poměru redukčního činidla (hydroxylamin hydrochlorid) vůči rheniu a na pH reakčního prostředí (1) pH = 6,4, (2) pH = 7,3, (3) pH = 8,5. Podmínky měření:  $c(\text{NH}_4\text{ReO}_4) = 2,6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{NH}_2\text{OH.HCl}) = 0,0\text{--}7,8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Z naměřených hodnot je patrné, že k největší redukci rhenistanu hydroxylaminem docházelo v reakčním prostředí s pH = 8,5 a to z 85 %. Pro reakční prostředí s pH = 6,5 bylo rhenia zredukováno o 2 % méně, ale pro pH = 7,3 bylo zredukováno pouze 54,7 % rhenia.

#### 4.4 Redukční činidlo hydrazin hydrochlorid

Při redukci hydrazinem tvořila reakční prostředí destilovaná voda s upraveným pH do mírně kyselé i mírně zásadité oblasti (byly vybrány hodnoty pH reakčního prostředí 5,0, 6,4, 7,3 a 8,5). V tomto prostředí byla sledována závislost množství zredukovaného rhenistanu amonného na molárním poměru hydrazin:rhenium v rozmezí 0,0–3,0 molárního přebytku hydrazinu. Výsledky měření jsou graficky znázorněny na obr. 4.5.

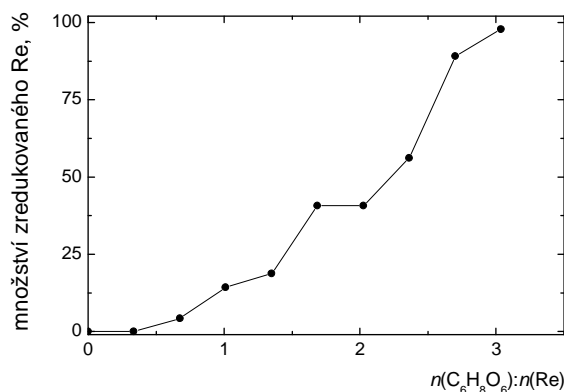


Obr. 4.5 Závislost množství zredukovaného rhenia (v procentech) na molárním poměru redukčního činidla (hydrazin hydrochlorid) vůči rheniu a na pH reakčního prostředí (1) pH = 5,0, (2) pH = 6,4, (3) pH = 7,3, (4) pH = 8,5. Podmínky měření:  $c(\text{NH}_4\text{ReO}_4) = 2,6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}) = 0,0\text{--}7,8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Z naměřených hodnot je patrné, že k nejmenší redukci rhenia hydrazinem docházelo v reakčním prostředí s  $\text{pH} = 6,4$  a to pouze ze 48 % při trojnásobném molárním přebytku hydrazin hydrochloridu. Pro ostatní  $\text{pH}$  se množství zredukovaného rhenia pohybovalo v rozmezí 57–68 %.

#### 4.5 Redukční činidlo askorbová kyselina

Redukce rhenistanu askorbovou kyselinou probíhala v reakčním prostředí destilované vody s  $\text{pH}$  upraveným na hodnotu 6,4. Byla sledována závislost množství zredukovaného rhenistanu amonného na molárním poměru askorbová kyselina:rhenium v rozmezí 0,0–3,0 molárního přebytku askorbové kyseliny. Výsledky měření jsou graficky znázorněny na obr. 4.6.



Obr. 4.6 Závislost množství zredukovaného rhenia (v procentech) na molárním poměru redukčního činidla (askorbová kyselina) vůči rheniu v reakčním prostředí s  $\text{pH} = 6,4$ . Podmínky měření:  $c(\text{NH}_4\text{ReO}_4) = 2,6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 0,0\text{--}7,8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Z naměřených hodnot je patrné, že množství zredukovaného rhenia roste exponenciálně s růstem hodnoty molárního přebytku askorbové kyseliny vůči rheniu. Při třínásobném molárním přebytku askorbové kyseliny došlo k zredukování 98,7 % rhenia.

## 5 ZÁVĚR

Cílem předkládané bakalářské práce bylo prostudování vlivu podmínek na redukci rhenistanu amonného zvolenými redukčními činidly. Redukce byla sledována diferenční pulsní voltametrií, jako pokles výšky DPV píku rhenistanu amonného a následně vyjádřena v procentech zredukovaného rhenistanu.

Byla použita čtyři redukční činidla. Prvním redukčním činidlem byl borohydrid sodný v prostředí vodného roztoku kyseliny chloristé. K největší redukci došlo při koncentraci kyseliny chloristé  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  a 0,9násobném molárním přebytku borohydridu, kdy bylo zredukováno 97,8 % rhenia. Při použití hydroxylamin hydrochloridu bylo při jeho trojnásobném molárním přebytku možné zredukovat jen 85 % rhenia (v prostředí s  $\text{pH} = 8,5$ ). Ještě méně účinná byla redukce hydrazin hydrochloridem, kdy při jeho trojnásobném molárním přebytku bylo zredukováno maximálně 68 % rhenia (v prostředí s  $\text{pH} = 5,0$ ). Posledním studovaným redukčním činidlem byla askorbová kyselina, při jejímž trojnásobném molárním přebytku došlo ke zredukování 98,7 % rhenia.

## Literatura

- [1] Cotton F.A., Wilkinson J.: *Anorganická chemie, souborné zpracování pro pokročilé*. Praha, Academia 1973.
- [2] Greenwood N.N., Earnshaw A.: *Chemie prvků. 1. díl*. Praha, Informatorium 1993.
- [3] Busev A.I., Tiptsova V.G., Ivanov V.M.: *Analytical Chemistry of Rare Elements*. Mir Publishers, Moscow 1981.
- [4] *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials*. 11th edition. R.J. Lewis (Ed.). Wiley 2004.
- [5] Reichert D.E., Lewis J.S., Anderson C.J.: Metal complexes as diagnostic tools. *Coordination Chemistry Reviews* 184 (1999), 3–66.
- [6] Anderson C.J.: Radiometal-labeled agents (non-technetium) for diagnostic imaging. *Chemical Reviews* 99 (1999), 2219–2234
- [7] Ulrich A., Roger A.: Technetium and rhenium – Coordination chemistry and nuclear medical applications. *Journal of Brazilian Chemical Society* 17 (2006), 1486–1500.
- [8] Kohlíčková-Koudelková M., Jedináková-Křížová V., Deyl Z.: Study of perrhenate reduction by capillary electrophoresis. *Electrophoresis* 23 (2002), 245–248.
- [9] Colton R., Dalziel J., Griffith W.P., Wilkinson G.: Polarographic study of manganese, technetium, and rhenium. *Journal of the Chemical Society* (1960), 71–78.
- [10] Letcher D.W., Cardwell T.J., Magee R.J.: The polarographic reduction of perrhenate ion. Part II. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 30 (1971) 93–99.
- [11] Narayanan A., Umland F.: Polarographic reduction of perrhenate in the presence of ascorbic acid. *Analytica Chimica Acta* 54 (1971) 368–372.
- [12] Gross M., Lemoine P., Brener J.: Etude de la réduction polarographique de l'ion perrhenate en milieu KCl 1 M. *Electrochimica Acta* 15 (1970), 251–258.
- [13] Malát M.: *Absorpční anorganická fotometrie*. Praha, Academia 1973.
- [14] Miller J. C., Miller J. N.: *Statistics for Analytical Chemistry*. 2nd edition. New York, Ellis Horwood 1992.